

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-042094

(43)Date of publication of application : 08.03.1984

(51)Int.Cl.

C02F 3/12

(21)Application number : 57-153095

(71)Applicant : GREEN KAKEN:KK

(22)Date of filing : 01.09.1982

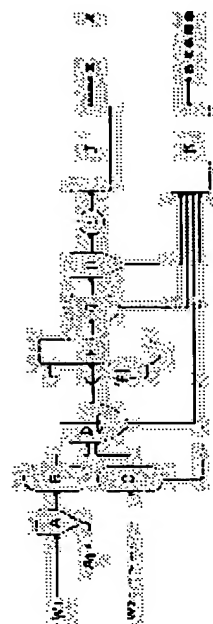
(72)Inventor : NINOMIYA TATSUO
TANAKA YOSHIFUSA
ASAO MITSUJI
YOSHIDA SHUJI
HARADA KENZO
FUJII TSUKASA
HORI KOZO

(54) METHOD FOR DECREASING COD IN WASTE LIQUID OF X-RAY PHOTOGRAPH FOR MEDICAL PURPOSE

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove almost thoroughly the COD in waste liquid of photographic developing solns. and fixing solns., by treating separately said waste liquid then mixing and fermenting the liquid, and further recovering bacteria then subjecting the liquid to a secondary treatment with a flocculating agent.

CONSTITUTION: The waste fixing soln. W1 produced in the stage of developing photographic films, etc. is first reduced and deposited of the silver contained therein in a silver recovering tank A, whereafter the liquid is fed to a pretreatment tank 13 for the waste fixing soln. and is aerated. The aerated liquid is transferred into an intimate mixing tank D. The waste developing soln. W2 is fed to a pretreatment tank C where an additive is added to the soln. and the soln. is aerated for ≥ 72 hr and is then subjected to a solid-liquid sepn. The supernatant liquid is put into the tank D. A flocculating agent is added to the liquid in the tank D and the liquid is subjected to a solid-liquid sepn. The supernatant liquid is transferred to a fermentation tank F, where useful microorganisms are inoculated and a proper amt. of a fermentation accelerator is added to ferment the liquid. The liquid upon ending of the fermentation is transferred in to a bacterium recovering tank G where the bacteria are recovered; further, the liquid is subjected to a solid-liquid sepn. by a polymer flocculating agent in a flocculation tank H. The supernatant liquid is introduced, through a final monitor device I into a biological indicator basin J from which the liquid is released after safety is confirmed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—42094

⑤ Int. Cl.³
C 02 F 3/12

識別記号

庁内整理番号
C 7404—4D

④ 公開 昭和59年(1984)3月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 医療用X線写真廃液中のCODを減少させる方法

① 特 願 昭57—153095

② 出 願 昭57(1982)9月1日

⑦ 発 明 者 二宮辰雄
大分市舞鶴町二丁目8番12号⑧ 発 明 者 田中芳房
宮崎市大塚町窪田3308番地⑨ 発 明 者 麻尾満二
三次市三次町1826番地の1⑦ 発 明 者 吉田修二
大分市大字古国府172番地の4⑧ 発 明 者 原田顕三
庄原市三日市町62番地⑨ 発 明 者 藤井司
大分市古ヶ鶴一丁目2番17号⑩ 発 明 者 堀耕造
別府市北石垣1070番地の4⑪ 出 願 人 株式会社グリーン科研
広島市中区幟町8番5号

⑫ 代 理 人 弁理士 三原隆 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

医療用X線写真廃液中のCODを
減少させる方法

2. 特許請求の範囲

医療用X線写真自動現像機より排出される現像・定着液を区分して集水し、個別に前処理を行った後混和して、その上澄液を有用微生物群等によって発酵処理を行い、菌体を回収した後、凝集剤等にて二次処理を行うことを特徴とする、医療用X線写真廃液中のCODを減少させる方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は医療用X線写真自動現像機より排出される廃液中より、高負荷のCODを除去する一貫した処理システムを提供し、環境の浄化に寄与することを目的とした新規な発明である。

医療に欠かすことのできないX線写真フィルムは年々使用量が増大し、昭和55年度の国内総需要量は約2400万平方メートルにも達し、国民1人当りに換算して4つ切判(258mm×808mm)で

約2.8枚消費したことになる。

このように大量のX線写真フィルムの画像形成処理に使用される現像および定着液は、いづれも有害物質を含有するので無害処理を施して放流すべきものであるが、現状では無処理放流、海洋投棄、焼却、蒸発処理の何れかが行われており、この中最も無害な蒸発処理はさわめて高価な設備を必要とするので極く一部で実施されておるに過ぎず、多くは無処理のまま放流または海洋投棄されていて、公害の原因となっているものである。

一般に、現像に使われる現像液は、現像主薬、アルカリ剤、保恒剤、カブリ抑制剤等を含んでおり、現像主薬にはメトール(p-メチルアミノフェノール硫酸塩)とヒドロキノンまたは、1-フェノール-8-ピラゾリドンとヒドロキノンのごとく2種類のものを組み合わせて用いることが多く、アルカリ剤は現像主薬の作用を促進する働きをもち、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム等が用いられ、酸粒子現像液では、炭酸水素ナトリウム、ホウ砂、メタホウ酸ナトリウ

ム、リン酸ナトリウム等を用いる。

さらに保恒剤は主として現像液の空気酸化を防ぐためのもので、亜硫酸ナトリウムが広く用いられ、カブリ抑制剤としては臭化カリウム、6-エトロボンズイミダゾール硫酸塩などが用いられる。

その他、現像液中には、現像主薬が感光材料乳剤膜中に浸透するのを助ける目的でペンシルアルコールや、チオシアン酸ナトリウム等が添加されることがある。

したがって現像液の廃液中には現像主薬酸化生成物と臭素イオンが副生し蓄積され、さらに現像液中にチオシアン酸ナトリウムを含む現像液の場合には、シアンイオンが発生する問題がある。

一方定着液はハロゲン化銀溶解剤として、通常チオ硫酸ナトリウムを主成分に含み、ハロゲン化銀を可溶性のチオ硫酸銀錯塩として乳剤膜から除去する作用をもっている。

また定着液は通常酢酸を加えて酸性とする他、ゼラチン膜を硬化させる目的で、亜硫酸ナトリウムおよびカリウムミョウバンあるいはクロムミョ

ウバンを加えてあり、迅速定着液の場合はチオ硫酸アンモニウム、あるいはチオ硫酸ナトリウムと塩化アンモニウムを用いる。

したがってこの廃液の中には多くの無機・有機成分が含まれており、その組成は甚だ複雑である。

また時によりフィルムよりの銅、鉛、とくに公害上問題となるカドミウム等の重金属が含まれることもある。

本発明者らは前述の目的を達成するために各種の関連装置を備えて種々の研究を行った結果の知見をもとに、以下述べる方法によってこの廃液の処理が容易に達成されとともに、経済性についても極めて優れていることを確認し、本発明にいたったものである。

以下、この発明を図面に従って詳細に説明する。

周知の如く、定着液中に、銀の多くは可溶性のチオ硫酸錯体として存在し、イオン化傾向の差異を利用して銀を析出させるか、または電解法等によって銀の回収を行っている。

この処理法では、定着液(W1)は先ず銀回収槽(A)に送られて還元剤を用いて銀回収を行ったのち、定着液前処理槽(調整槽)(B)に移送し、通気したのち混和槽(D)に移送する。

つぎに現像液(W2)は特殊設計された現像液前処理槽(調整槽)(C)に送られ、添加剤を加えて72時間以上の曝気を行ったのち固液分離し、その上澄液を混和槽(D)に移送する。

混和槽(D)への定着液(W1)と現像液(W2)との混合割合は次のとおりとする。

$$W1 : W2 = 6 : 4$$

この混和槽(D)では、凝集剤を滴下注入して固液分離し、その上澄液を発酵槽(E)に移送して、有用微生物群を繁殖するとともに、適量の発酵促進剤を添加して発酵処理を行う。

ここで使用される有用微生物群とは、アルカリ法において高い活性をもつアルカリゲネス菌(Alkaligenes SP)、シュードモナス属(Pseudomonas SP)等のほか、耐アルカリ性微生物のすべてを含む。

これらの有用微生物群は、培地をアルカリ状態下で好氣的に適温に保ち、繁殖培養のくりかえしで容易に得られるものである。

また発酵処理においては、適温を保持するために熱交換器(F)を必要に応じて使用する。

こうして所定の発酵工程を終った処理液は菌体回収槽(G)に移送し、凝集剤にて菌体を回収したのち、さらに凝集槽(H)に導いて高分子凝集剤による固液分離を行ない、その上澄液を終末監視器(I)を経て生物指標池(J)に導入し、安全を確認した上で一般水系に放流するものである。

なお、現像液前処理槽(C)、混和槽(D)、凝集槽(H)より取り出されるSSおよび菌体回収槽(G)より回収される余剰菌体は、SS回収槽(K)に集積し、終末処理場に運搬して処理するものである。

以上述べた本発明方法による処理の結果を分析したものの2例を、途中経過も含めて付表1・付表2に示す。

この表に示すとおり、最終の放流水のCODは極めて微量であって、全く問題とならず、また有害

正味は定値限界を下回る値で検出されなかった。

この発明は以上述べたとおり、従来の高価な焼却や蒸気による処理装置に比べて、装置が簡単で安価に設置できるとともに、優れた無害処理効果を得られ、さらにランニングコストが格段に安価なため経済的に有利性をもち、容易に実施可能な方法として普及性を持つ、極めて優れた発明である。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明方法を示す説明図である。

- W1・・定着脱液 W2・・現像脱液
A・・珪回収槽 B・・熱交換器
C・・定着脱液前処理槽 D・・泥和槽
E・・脱液槽 F・・固液回収槽
G・・現像脱液前処理槽 H・・凝集槽
I・・終末監視器 J・・生物指標池
K・・SS回収槽

特許出願人 株式会社 グリーン科研
代理人 弁護士 三 阪 隆(外1名)

付表2. 医療用写真脱液の処理工程別分析表2

試料 分析項目	定着脱液	現像脱液	泥和上澄液	定着脱液後		灰加水
				A	B	
pH (25℃)	—	4.4	10.1	7.5	6.9	7.2
COD	mg/l	6,500	61,000	26,000	1,400	19
総水素	mg/l	検出されず	検出されず	—	ND	—
カドミウム	mg/l	検出されず	検出されず	—	ND	—
鉛	mg/l	0.08	0.05	—	0.02	—
ひ素	mg/l	検出されず	検出されず	—	ND	—
定着脱液マンガ	mg/l	検出されず	検出されず	—	ND	—

付表1. 医療用写真脱液の処理工程別分析表1

試料 分析項目	定着脱液	現像脱液	泥和上澄液	定着脱液後		灰加水
				A	B	
pH (25℃)	—	4.8	10.2	7.4	7.1	7.1
COD	mg/l	5,700	62,500	82,500	400	7
総水素	mg/l	0.0077	0.0015	—	—	—
カドミウム	mg/l	0.52	1.46	—	—	—
鉛	mg/l	0.2	0.02	—	—	—
ひ素	mg/l	0.01	0.05	—	—	—
シアン	mg/l	検出しない	検出しない	—	—	—

